



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 30 635 A 1**

⑤⑦ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 59/02**  
C 08 L 59/04  
C 08 L 23/36  
C 08 J 5/18  
C 08 J 9/00

⑲ Aktenzeichen: 100 30 635.7  
⑳ Anmeldetag: 29. 6. 2000  
㉑ Offenlegungstag: 10. 1. 2002

**DE 100 30 635 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Dames, Burkhardt, Dr., 64646 Heppenheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Stabilisierte schwarze Polyoxymethylenformmassen  
⑤⑦ Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten  
A) 5 bis (99,99 Gew.-% minus 1 ppb), bezogen auf die Komponenten A) bis D) eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisates  
B) 1 ppb bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen aus A) bis D), mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -copolymerisates, und  
C) 0,01 bis 15 Gew.-% Ruß  
D) 0 bis 80 Gew.-% weitere Zusatzstoffe,  
wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) jeweils 100% ergibt.

**DE 100 30 635 A 1**

**[0001] Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten**

- 5 A) 5 bis (99,99 Gew.-% minus 1 ppb), bezogen auf die Komponenten A) bis D) eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisates  
 B) 1 ppb bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen aus A) bis D), mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -Copolymerisates, und  
 C) 0,01 bis 15 Gew.-% Ruß  
 10 D) 0 bis 80 Gew.-% weitere Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis D) jeweils 100% ergibt.

- [0002]** Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper sowie die Verwendung von Polyethylenimin zur Stabilisierung von rußhaltigen Polyoxymethylenen, insbesondere bei thermischer Belastung.

- [0003]** Polyoxymethylenhomo und/oder -copolymerisate sind seit langem bekannt. Die Polymerisate zeichnen sich durch eine Anzahl ausgezeichneter Eigenschaften aus, so daß sie für die verschiedensten technischen Anwendungen geeignet sind. Dennoch hat es nicht an Versuchen gefehlt, Mittel zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, z. B. der Fließfähigkeit, Erstarrungszeit u. a. und/oder zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie der Dimensionsstabilität

- 20 von aus derartigen Polymerisaten hergestellten Formkörpern zu finden.

**[0004]** Gemäß der Lehre der DE-A-23 19 359 zeichnen sich Formmassen, die aus 98 bis 25 Gew.-% Oxymethylencopolymerisaten und 2 bis 75 Gew.-% nadelförmigem Calciummetasilikat bestehen, durch eine verbesserte Verarbeitbarkeit, Maßhaltigkeit und Wärmealterungseigenschaften aus.

- [0005]** Zum Stand der Technik gehört ferner, Polyoxymethylen-Formmassen durch geeignete Additive zu stabilisieren. Zu diesem Zwecke werden Polyoxymethylen-Formmassen Antioxidantien, wie z. B. sterisch gehinderte Phenolderivate zugesetzt. Derartige Phenolderivate sind z. B. in der DE-A-27 02 661 zusammengestellt.

- [0006]** Gemäß der EP-A-19 761 werden glasfaserverstärkten Polyoxymethylen-Formmassen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit Alkoxymethylmelamine einverleibt. Polyoxymethylen-Formmassen, die gegen die Einwirkung von Wärme im Temperaturbereich von 100 bis 150°C über einen längeren Zeitraum stabilisiert sind, werden nach Angaben der EP-A-52 740 durch den Zusatz eines teilveretherten speziellen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes erhalten. Die DE-A-30 11 280 beschreibt stabilisierte Oxymethylencopolymermassen, die als Stabilisator eine Mischung aus mindestens einem aminosubstituierten Triazin, mindestens einem sterisch gehinderten Phenol und mindestens einer metallhaltigen Verbindung enthalten. Die metallhaltigen Verbindungen bestehen hierbei vorzugsweise aus Kalium-, Calcium-, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat.

- [0007]** Trotz dieser Maßnahmen besitzen bekannte Polyoxymethylen-Formmassen jedoch für einige Anwendungen eine nicht ausreichende thermische Stabilität, die die Verarbeitung zu Formkörpern nachteilig beeinflusst und beispielsweise zu Ablagerungen am Formwerkzeug oder zur Verschlechterung der Entformbarkeit beitragen und/oder beim späteren Gebrauch der Formkörper zu Verfärbungen und Verminderung der mechanischen Eigenschaften führt. Nachteilig ist ferner, daß die Mischungen noch Formaldehydaddukte enthalten können, welche bei der Verarbeitung bei erhöhten

- 40 Temperaturen durch Formaldehydabspaltung zu einer Erniedrigung des Molekulargewichts und Geruchsbelästigungen führen können.  
**[0008]** Aus den DE-A 36 28 560, DE-A 36 28 561 und DE-A 36 28 562 sind Polyoxymethylen-Formmassen bekannt, die als Stabilisatoren eine Mischung aus sterisch gehinderten Phenolen und Erdalkalisilikaten und Erdalkaliglycerophosphaten enthalten. Ausweislich der Beschreibung können als weitere Costabilisatoren auch Polyamide eingesetzt werden.

- 45 Diese Massen weisen zwar eine verbesserte Thermostabilität auf, sind jedoch hinsichtlich der Farbqualität und Molekulargewichtsabbau verbesserungswürdig.  
**[0009]** In der DE-A 198 37 686 werden schwarze POM Formmassen vorgeschlagen, welche Redoxmittel als Stabilisatoren enthalten.

- [0010]** Polyethylenimine als solche sind ebenfalls bekannt und werden bei der Papierherstellung verwendet: sie aggregieren die Papierfasern und binden störende Begleitstoffe, werden also als Aggregationsmittel und als Flockungs- bzw. Komplexierungsmittel verwendet, und verbessern die Naßfestigkeit des Papiers. Außerdem werden Polyethylenimine bei der Herstellung von Farben und Lacken und in laminierten Polypropylenmehrschichtfolien, sowie bei der Erdöl- und Erdgasförderung eingesetzt, schließlich auch zur Immobilisierung von Enzymen. Siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Aufl., 1999 Electronic Release, Verlag VCH Weinheim, Stichwort "Aziridiness", Kap. 6 "Uses" (nachfolgend als "Ullmann Electronic Release" zitiert). Die Verwendung von Polyethylenimininen als Bestandteil von thermoplastischen Formmassen ist bisher nicht bekannt.

- [0011]** Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, rußhaltige Polyoxymethylen-Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine verbesserte Thermostabilität, geringere Neigung zum Molekulargewichtsabbau bei der Verarbeitung (insbesondere durch Rußzugabe) aufweisen. Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen. Weiterhin wurde die Verwendung von Polyethylenimin zur Erhöhung der thermischen Stabilität insbesondere bei Belastung von Polyoxymethylenen, welche schwarz bis grau eingefärbt sind, gefunden.

- [0012]** Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 Gew.-% bis (99,99 Gew.-% minus 1 ppb), mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymeren. Bevorzugt beträgt der Anteil von A) 30 Gew.-% bis (99,95 Gew.-% minus 1 ppm), und insbesondere (80 Gew.-% minus 1 ppm) bis (99,9 Gew.-% minus 1 ppm). Diese Angaben sind auf die Formmassen aus A) bis D) bezogen. Es bedeuten ppb parts per billion (by weight) = 1 : 10<sup>9</sup> und ppm parts per million (by weight) = 1 : 10<sup>6</sup>.

**[0013]** Die Schreibweise "(99,99 Gew.-% minus 1 ppb)" steht für den Anteil in Gewichtsprozent, den man erhält, wenn

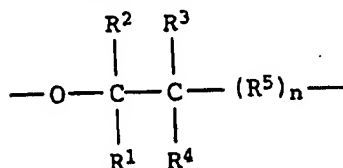
man 1 ppb von 99,99 Gew.-% subtrahiert. Die gewählte Schreibweise erschien übersichtlicher als die Angabe im Format "99,999..." mit sehr vielen Neunen nach dem Dezimalkomma. Entsprechendes gilt für die Schreibweisen "(99,95 bzw. 99,99 Gew.-% minus 1 ppm)" und "(80 Gew.-% minus 1 ppm)".

[0014] Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

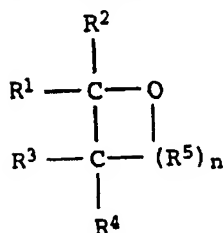
[0015] Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol.-% an wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  in der Polymerhauptkette auf.

[0016] Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

[0017] Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylenopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 mol.-% an wiederkehrenden Einheiten

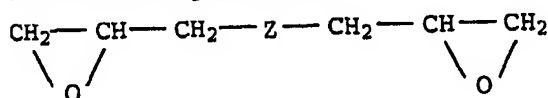


aufweisen, wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $\text{R}^5$  eine  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , eine  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_4$ -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

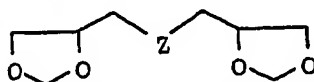


wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

[0018] Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



und/oder



wobei Z eine chemische Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{ORO}-$  ( $\text{R} = \text{C}_1$ -bis  $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ -bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

[0019] Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0020] Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

[0021] Die bevorzugten Polyoxymethylenopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens  $150^\circ\text{C}$  und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

[0022] Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

[0023] Die thermoplastischen Formmassen enthalten als Komponente B) erfindungsgemäß 1 ppb bis 1 Gew.-% mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisats oder -Copolymerisates. Bevorzugt beträgt der Anteil von B) 1 ppm bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 1 ppm bis 3000 ppm. Diese Angaben beziehen sich auf die Formmassen aus A) bis D). Die Bezeichnungen ppb und ppm wurden bereits bei Komponente A) definiert.

[0024] Unter Polyethylenimin im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl Homo- als auch Copolymerisate verstanden werden, welche beispielsweise nach den Verfahren in Ullmann Electronic Release unter dem Stichwort "Azi-

ridine" oder gemäß WO-A 94/12560 erhältlich sind.

[0025] Die Homopolymerisate sind im allgemeinen durch Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) in wäßriger oder organischer Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren erhältlich. Derartige Homopolymerisate sind verzweigte Polymere, die in der Regel primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen im Verhältnis von ca. 30% zu 40% zu 30% enthalten. Die Verteilung der Aminogruppen kann im allgemeinen mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie bestimmt werden.

[0026] Als Comonomere werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, welche mindestens zwei Aminofunktionen aufweisen. Als geeignete Comonomere seien beispielsweise Alkyldiamine mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest genannt, wobei Ethylendiamin und Propylendiamin bevorzugt sind. Weiterhin geeignete Comonomere sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bisaminopropylethylendiamin.

[0027] Polyethylenimine weisen üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 100 bis 3.000.000, vorzugsweise von 800 bis 2.000.000 auf (bestimmt mittels Lichtstreuung). Die Viskosität gemäß ISO 2555 (bei 20°C) liegt im allgemeinen im Bereich von 100 bis 200.000 mPas, vorzugsweise von 1000 bis 100.000 mPas.

[0028] Darüber hinaus eignen sich vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit bi- oder polyfunktionellen Vernetzern erhältlich sind, welche als funktionelle Gruppe mindestens eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin-, Isocyanateinheit oder ein Halogenatom aufweisen. Als Beispiele seien Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten sowie die in der DE-A 199 31 720 und US 4 144 123 aufgeführten Verbindungen genannt. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyethylenimininen sind u. a. aus den o. g. Schriften sowie EP-A 895 521 und EP-A 25 515 bekannt.

[0029] Weiterhin sind gepfropfte Polyethylenimine geeignet, wobei als Pfropfmittel sämtliche Verbindungen eingesetzt werden können, die mit den Amino- bzw. Iminogruppen der Polyethylenimine reagieren können. Geeignete Pfropfmittel und Verfahren zur Herstellung von gepfropften Polyethylenimininen sind beispielsweise der EP-A 675 914 zu entnehmen.

[0030] Ebenso geeignete Polyethylenimine im Sinne der Erfindung sind amidierte Polymerisate, die üblicherweise durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Carbonsäuren, deren Ester oder Anhydride, Carbonsäureamide oder Carbonsäurehalogenide erhältlich sind. Je nach Anteil der amidierten Stickstoffatome in der Polyethyleniminkette können die amidierten Polymerisate nachträglich mit den genannten Vernetzern vernetzt werden. Vorzugsweise werden hierbei bis zu 30% der Aminofunktionen amidiert, damit für eine anschließende Vernetzungsreaktion noch genügend primäre und/oder sekundäre Stickstoffatome zur Verfügung stehen.

[0031] Außerdem eignen sich alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Auch derartige alkoxylierte Polymerisate sind anschließend vernetzbar.

[0032] Als weitere geeignete erfindungsgemäße Polyethylenimine seien hydroxylgruppenhaltige Polyethylenimine und amphotere Polyethylenimine (Einbau von anionischen Gruppen) genannt sowie lipophile Polyethylenimine, die in der Regel durch Einbau langkettiger Kohlenwasserstoffreste in die Polymerkette erhalten werden. Verfahren zur Herstellung derartiger Polyethylenimine sind dem Fachmann bekannt, so daß sich weitere Einzelheiten hierzu erübrigen.

[0033] Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen A) 0,01 bis 15, vorzugsweise 0,05 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% Ruß. Geeignet sind Ruße mit einem Porenvolumen (DBP Dibutylphthalat-Adsorption) gemäß DIN 53 601 von mindestens 30 ml/g 100 g, vorzugsweise mindestens 50 ml/100 g.

[0034] Die DBP-Adsorptionsrate wird im allgemeinen nach DIN 53 601 oder ASTM-D 2414 bestimmt und stellt ein Maß für die Struktur des jeweiligen Rußes dar. Unter Struktur versteht man die Verkettung von Rußprimärteilchen zu Aggregaten. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird zu 10 g Ruß, der in einem Kneten mit meßbarer Kraftübertragung (Plastographen) vorgelegt wird, so lange Dibutylphthalat zugetropft, bis das maximale Drehmoment (Netzpunkt des Rußes) überschritten ist.

[0035] Vorzugsweise weist die Komponente C) eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 60 132 oder ASTM D 3037) von mindestens 20, vorzugsweise 300 m<sup>2</sup>/g.

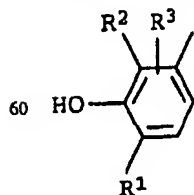
[0036] Die mittlere Primärteilchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 50, vorzugsweise 12 bis 35 nm.

[0037] Derartige Rußtypen sind z. B. unter dem Warenzeichen Printex® XE2 (Degussa AG) oder Ketjen Black EC DI 600 (Akzo) erhältlich sowie Furnace Ruße wie Printex® 90, 75, 80, 85, 95.

[0038] Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

[0039] Als sterisch gehinderte Phenole D) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

[0040] Vorzugsweise kommen z. B. Verbindungen der Formel



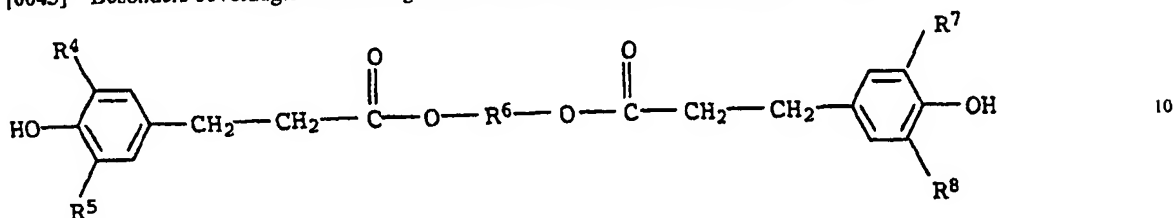
in Betracht, in der bedeuten:

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und  $\text{R}^3$  eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

[0041] Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) beschrieben.

[0042] Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

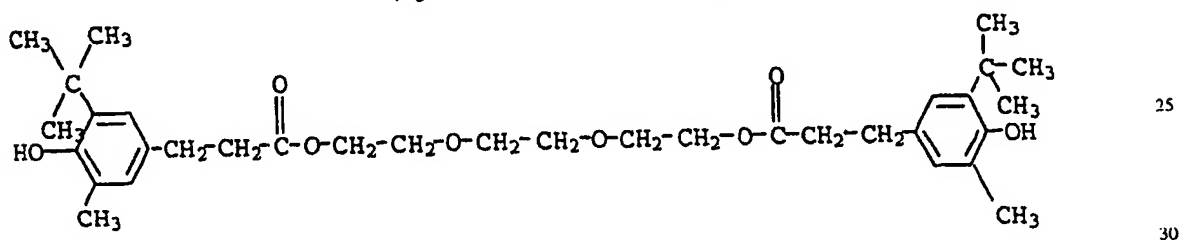
[0043] Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel



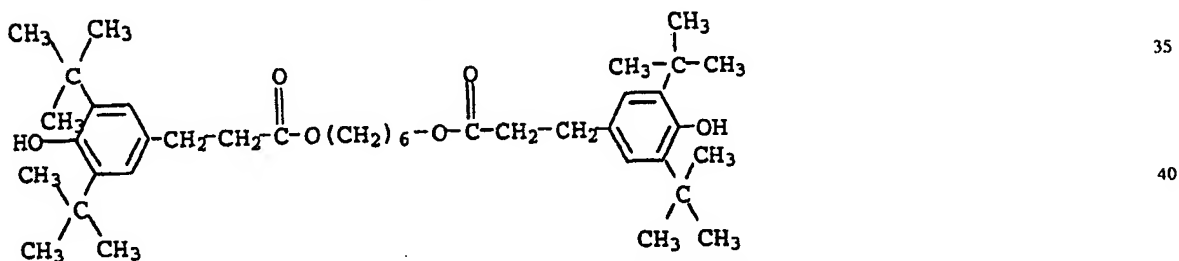
wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R<sup>6</sup> einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

[0044] Bevorzugte Verbindungen, die dieser Form entsprechen, sind

(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)



[0045] Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiolbis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distaryl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

[0046] Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl), 1,6-Hexandiolbis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy, das besonders gut geeignet ist.

[0047] Die Antioxidantien (D), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, sind üblicherweise in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis C) enthalten.

[0048] In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.

[0049] Die als Komponenten D) verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z. B. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc., 1988, beschrieben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt.

[0050] Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylenlaurinsäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methandodekansäureamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z. B. oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf

der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethylendiamin oder Bis-(p-aminocyclo-I hexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet.

[0051] Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethylendiamin, p,p'-Diaminodicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Ein Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultramid® I C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt.

[0052] Weitere geeignete Polyamide werden von der Firma Du Pont unter der Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

[0053] Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangs-

verbindungen gesteuert werden.  
[0054] Der Anteil des Polyamids in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1,99 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,08 Gew.-%.

[0055] Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten Polyamide verbessert werden.

[0056] Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Firma Shell). Das Molekulargewicht der Polykondensate kann in weiten Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

[0057] Als weitere Stabilisatoren können die erfindungsgemäßen Polyoximethylen-Formmassen bis zu 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen eines oder mehrerer Erdalkalisilikate und/oder Erdalkaliglycerophosphate enthalten. Als Erdalkalimetalle zur Bildung der Silikate und Glycerophosphate haben sich vorzugsweise Calcium und insbesondere Magnesium vorzüglich bewährt. Anwendung finden zweckmäßigerweise Calciumglycerophosphat und vorzugsweise Magnesiumglycerophosphat und/oder Calciumsilikat und vorzugsweise Magnesiumsilikat, wobei als Erdalkalisilikate, insbesondere solche bevorzugt sind, die durch die Formel



beschrieben werden, in der bedeuten

Me ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder insbesondere Magnesium,

x eine Zahl von 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und

n eine Zahl gleich oder größer als 0, vorzugsweise 0 bis 8.

[0058] Die Verbindungen werden vorteilhafterweise in feingemahlener Form eingesetzt. Produkte mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von kleiner als 100 µm, vorzugsweise von kleiner als 50 µm sind besonders gut geeignet.

[0059] Vorzugsweise Anwendung finden Calcium- und Magnesiumsilikate und/oder Calcium- und Magnesiumglycerophosphate. Diese können beispielsweise durch die folgenden Kenndaten näher spezifiziert werden:

Calcium- bzw. Magnesiumsilikat:

Gehalt an CaO bzw. MgO: 4 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere 12 bis 25 Gew.-%,

Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$  bzw.  $\text{SiO}_2 : \text{MgO}$  (mol/mol): 1,4 bis 10,

vorzugsweise 1,4 bis 6 und insbesondere 1,5 bis 4,

Schüttgewicht: 10 bis 80 g/100 ml, vorzugsweise 10 bis 40 g/100 ml und durchschnittliche Kenngröße: kleiner als 100 µm,

vorzugsweise kleiner als 50 µm und

Calcium- bzw. Magnesiumglycerophosphate:

Gehalt an CaO bzw. MgO: größer als 70 Gew.-%, vorzugsweise größer als 80 Gew.-%

Glührückstand: 45 bis 65 Gew.-%

Schmelzpunkt: größer als 300°C und

durchschnittliche Korngröße: kleiner als 100 µm, vorzugsweise kleiner als 50 µm.

[0060] Als bevorzugte Schmiermittel D) können die erfindungsgemäßen Formmassen bis zu 5, vorzugsweise 0,09 bis 2 und insbesondere 0,1 bis 0,7 mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit Polyolen oder aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen oder einem Ether, der sich von Alkoholen und Ethylenoxid ableitet, enthalten.

[0061] Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung aus Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

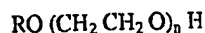
[0062] Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

[0063] Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminoethyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

[0064] Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

[0065] Weiterhin geeignet sind Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole, welche mit ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren verestert bzw. verethert sind. Geeignete Produkte sind im Handel beispielsweise als Loxiol® EP 728 der Firma Henkel KGaA erhältlich.

[0066] Bevorzugte Ether, welche sich von Alkoholen und Ethylenoxid ableiten, weisen die allgemeine Formel



auf, in der R eine Alkylgruppe mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer/gleich 1 bedeutet. 5

[0067] Insbesondere bevorzugt für R ist ein gesättigter C<sub>16</sub> bis C<sub>18</sub> Fettalkohol mit n ≈ 50, welcher als Lutensol® AT 50 der Firma BASF im Handel erhältlich ist.

[0068] Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0 bis 5, bevorzugt 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates enthalten. Vorzugsweise ist dieses ein Fällungskondensat in feinteiliger Form, welches vernetzt und wasserunlöslich ist. Das Mol-verhältnis Formaldehyd zu Melamin beträgt vorzugsweise 1,2 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 1,2 : 1 bis 2 : 1. Aufbau und Verfahren zur Herstellung derartiger Kondensate sind der DE-A 25 40 207 zu entnehmen. 10

[0069] Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,8 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels enthalten.

[0070] Als Nukleierungsmittel kommen alle bekannten Verbindungen in Frage, beispielsweise Melaminocyanurat, Borverbindungen wie Bornitrid, Kieselsäure, Pigmente wie z. B. Heliogenblau® (Kupferphthalocyaninpigment; eingetragenes Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft) oder verzweigte Polyoxymethylene, welche in diesen geringen Mengen eine nukleierende Wirkung zeigen. 15

[0071] Insbesondere wird als Nukleierungsmittel Talkum verwendet, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung Mg<sub>3</sub>((OH)<sub>2</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) oder MgO · 4 SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blätchenförmigen Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na, und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann. 20

[0072] Besonders bevorzugt wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengrößen zu 100% < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse bestimmt und bifrägt vorzugsweise: 25

< 20 µm	100 Gew.-%
< 10 µm	99 Gew.-%
< 5 µm	85 Gew.-%
< 3 µm	60 Gew.-%
< 2 µm	43 Gew.-%

30

[0073] Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Fa. Norwegian Talc Minerals) erhältlich.

[0074] Als Füllstoffe in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die GlEsfasern z. B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,1 bis 0,5 µm aufweisen. 35

[0075] Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Calciumcarbonat oder Glaskugeln, vorzugsweise in gemahlener Form oder Mischungen dieser Füllstoffe. 40

[0076] Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymere (im folgenden auch als kautschukelastische Polymerisate oder Elastomere bezeichnet) genannt.

[0077] Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke. 45

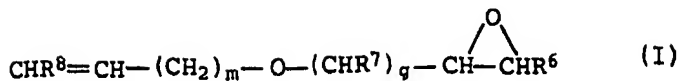
[0078] EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

[0079] Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclocadiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks. 50

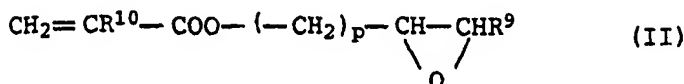
[0080] Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepfropft sein, z. B. mit Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden. 55

[0081] Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut 60

65



5



10

wobei  $\text{R}^6$ - $\text{R}^{10}$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0082] Vorzugsweise bedeuten die Reste  $\text{R}^6$  bis  $\text{R}^8$  Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

15 [0083] Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-anhaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

[0084] Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

[0085] Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

20 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder 0 bis 40, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat, und 1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

[0086] Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

25 [0087] Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

[0088] Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

30 [0089] Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z. B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

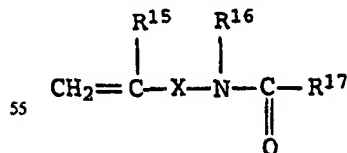
[0090] Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird u. a. durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

35 [0091] Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

40 [0092] Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter  $0^\circ\text{C}$ ) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

45 [0093] Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als  $20^\circ\text{C}$ ) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

50 [0094] In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Antino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



55

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

60  $\text{R}^{15}$  Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,

$\text{R}^{16}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

$\text{R}^{17}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe oder  $-\text{OR}_{18}$

$\text{R}^{18}$  eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl- oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

65 X eine chemische Bindung, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen- oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -Arylengruppe oder





[0095] Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfpfmonomere sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

[0096] Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

[0097] Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandioldiacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

[0098] Ferner können auch sogenannte pfpfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z. B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfpfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d. h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfpfgrundlage verknüpft.

[0099] Beispiele für solche pfpfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfpfvernetzender Monomeren; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

[0100] Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente D) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf D).

[0101] Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfpfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren	Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

[0102] Anstelle von Pfpfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d. h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

[0103] Die beschriebenen Elastomere D) können auch nach anderer üblichen Verfahren, z. B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

[0104] Als weitere geeignete Elastomere seien thermoplastische Polyurethane genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 E46 und EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

[0105] Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

[0106] Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Haftvermittler und Pigmente genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

[0107] Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis D) 0 bis 2, vorzugsweise 10 ppm bis 1,5 und insbesondere 0,001 bis 1 Gew.-% einer Alkali- und/oder Erdalkaliverbindung enthalten.

[0108] Es können allgemein alle Erdalkali- und/oder Alkalimetallkationen verwendet werden, wobei Lithium-, Natrium-, Kalium- und Calcium-Kationen bevorzugt sind.

[0109] Unter Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen sollen erfindungsgemäß solche anorganischen oder organischen Salze verstanden werden, welche in wässriger Lösung oder Suspensionen alkalisch reagieren.

[0110] Als anorganische Salze seien beispielsweise Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Oxide oder Phosphate genannt, wobei Alkalicarbonat wie Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat besonders bevorzugt sind.

[0111] Organische Salze sind z. B. Alkoholate von C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoholen, Phenolate oder Salze von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei Citrate, Oxalate oder Tartrate besonders bevorzugt sind.

[0112] Besonders bevorzugt sind Alkalihydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, welche vorzugsweise in Form einer wässrigen 10 bis 70%igen Lösung, vorzugsweise 40 bis 60%ig bei der Herstellung der POM-

Formmassen zugegeben werden, wobei die Dosierung gemeinsam mit dem Ruß erfolgen kann.

[0113] Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

5 [0114] Die Komponente B) sowie gegebenenfalls die Komponente(n) C) und/oder D) können in einer bevorzugten Herstellungsform vorzugsweise bei Raumtemperaturen auf das Granulat von A) aufgebracht und anschließend extrudiert werden.

[0115] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe von B) in die Thermoplastschmelze A) mittels einer Lösung, vorzugsweise wässriger Lösung. Diese weist üblicherweise einen Feststoffgehalt von 0,005 bis 5 bevorzugt von 0,1 bis 1% auf.

10 [0116] Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus und zeigen eine sehr gute thermische Beständigkeit, welche bei der Verarbeitung geringen Formbelag, Verfärbungen und Formaldehydemission zeigen. Daher eignen sich derartige Formteile insbesondere zur Anwendung als Formkörper wie Kettenglieder, Gleitrollen, Gleitschienen oder Zahnräder.

15

#### Beispiele

[0117] Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

20

#### Komponente A)

[0118] Polyoxymethylencopolymerisat aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen MVR von 2,2 ml/10 min (190°C, 216 kg, nach ISO 1133/B)

25

#### Komponenten B)

	Wirkstoffgehalt (wässrige Lösung)	Viskosität (20°C) ISO 2555	Molekulargewicht ( $M_n$ )
	[%]	[mPa·s]	gem. Lichtstreuung
30 B/1	ca. 50	ca. 450	2000
B/2	ca. 50	ca. 14000	35000
35 B/3	ca. 10	ca. 2500	-

40

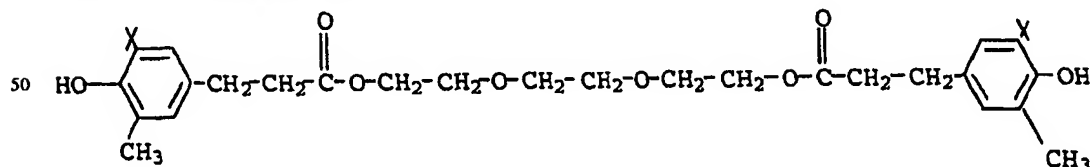
#### Komponente C)

[0119] Furnaceruß der Degussa AG (Printex®90) Teilchengröße: 14 nm DPB Adsorption 95 ml/100 g/BET Oberfläche 300 m<sup>2</sup>/g

#### Komponenten D)

45

[0120] D/1 Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy:



55 [0121] D/2 Polyamid-Oligomeres mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, hergestellt aus Caprolactam, Hexamethylendiamin, Adipinsäure und Propionsäure (als Molekulargewichtsregler) in Anlehnung an die Beispiele 5-4 der US-A 3 960 984 ("PA-dicapped").

[0122] D/3 Synthetisches Mg-Silicat IAmboSol® Firma Societe Nooel, Puteaux) mit folgenden Eigenschaften:

Gehalt an MgO: ≥ 14,8 Gew.-%

60 Gehalt an SiO<sub>2</sub>: ≥ 59 Gew.-%

Verhältnis SiO<sub>2</sub>: MgO: 2,7 mol/mol

Schüttdichte: 20 bis 30 g/100 m

Glühverlust: < 25 Gew.-%

[0123] D/4 Ein Melamin-Formaldehyd-Kondensat gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

65 [0124] D/5 0,5%ige wässrige Kaliumcarbonatlösung

[0125] Zur Herstellung der Formmassen wurde die Komponente A mit den in der Tabelle angegebenen Mengen der Komponenten B bis D in einem Trockenmischer bei einer Temperatur von 23°C gemischt. Die so erhaltene Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungsvorrichtung eingebracht, bei 230°C homogenisiert, entgast

# DE 100 30 635 A 1

und das homogenisierte Gemisch durch eine Düse als Strang ausgepreßt und granuliert.

[0126] Zur Prüfung der Thermostabilität wurden bestimmt:

GV N<sub>2</sub>: Der Gewichtsverlust in Prozent einer Probe aus 1,2 g Granulat bei 2-stündigem Erhitzen auf 220°C unter Stickstoff.

GV Luft: Gewichtsverlust in Prozent einer Probe aus 1,2 g Granulat bei 2-stündigem Erhitzen auf 220°C unter Luft.

[0127] Die Messung des MVR erfolgte wie bei Komponente A) angegeben.

[0128] Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen 1 bis 4 zu entnehmen.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiele

Zusammen- setzung	Zusammen- setzung	1	2	3
A	Gew. - %	99,6	99,6	99,65
D/3	Gew. - %	0,05	0,05	-
D/1	Gew. - %	0,35	0,35	0,35
D/4	Gew. - %	0,2	0,2	0,2
C	Gew. - %	0,25	0,25	0,25
D/2	Gew. - %	0,04		
D/5	ppm	50	50	50
N <sub>2</sub>	%	0,33	0,49	0,13
Luft	%	12,66	13,73	12,13
MVR	ml/10 min	1,07	1,55	1,48

Tabelle 2

Bei- spiel	Zusammen- setzung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	Gew. - %	99,4	99,45	99,4	99,45	99,1	99,15	99,145	99,195	99,3995
D/3	Gew. - %	0,05		0,05		0,05		0,05		0,05
D/1	Gew. - %	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
D/4	Gew. - %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C	Gew. - %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
B/1	Gew. - %	0,2	0,2	0,1	0,1	0,05	0,05	0,005	0,005	0,0005
D/5	ppm	50	50	50	50	50	50	50	50	50
N <sub>2</sub>	[%]	0,15	0,16	0,12	0,01	0,15	0,15	0,20	0,07	0,08
Luft	[%]	0,45	0,45	0,60	0,58	0,50	0,76	1,19	1,5	1,85
MVR	[ml/ 10 min]	1,69	1,71	1,55	1,62	1,77	1,89	1,9	1,89	1,55

Tabelle 3

Bei- spiel	Zusammen- setzung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	Gew. - %	99,4	99,45	99,4	99,45	99,1	99,15	99,145	99,195	99,3995
D/3	Gew. - %	0,05		0,05		0,05		0,05		0,05
D/1	Gew. - %	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
D/4	Gew. - %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C	Gew. - %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,0005
B/2	Gew. - %	0,2	0,2	0,1	0,1	0,05	0,05	0,005	0,005	50
D/5	ppm	50	50	50	50	50	50	50	50	0,14
N <sub>2</sub>	[%]	0,35	0,10	0,31	0,29	0,29	0,07	0,12	0,1	2,66
Luft	[%]	0,65	0,68	0,82	0,61	1,23	0,91	1,52	1,82	1,51
MVR	[ml/ 10min]	1,5	1,42	1,49	1,35	1,53	1,36	1,35	1,37	

Tabelle 4

Bei- spiel	Zusammen- setzung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	Gew. - %	99,4	99,45	99,4	99,45	99,1	99,15	99,145	99,195	99,3995
D/3	Gew. - %	0,05		0,05		0,05		0,05		0,05
D/1	Gew. - %	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
D/4	Gew. - %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C	Gew. - %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	
B/3	Gew. - %	0,2	0,2	0,1	0,1	0,05	0,05	0,005	0,005	0,0005
D/5	ppm	50	50	50	50	50	50	50	50	50
N <sub>2</sub>	{%}	0,10	0,11	0,06	0,11	0,09	0,12	0,19	0,31	0,22
Luft	{%}	0,79	0,73	0,65	0,71	0,84	0,78	2,45	2,79	3,57
MVR	[ml/ 10min]	1,53	1,44	1,43	1,49	1,45	1,44	1,49	1,49	1,5

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
  - A) 5 bis (99,99 Gew.-% minus 1 ppb), bezogen auf die Komponenten A) bis D) eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisates
  - B) 1 ppb bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen aus A) bis D), mindestens eines Polyethylenimin-Homopolymerisates oder -Copolymerisates, und
  - C) 0,01 bis 15 Gew.-% Ruß
  - D) 0 bis 80 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) jeweils 100% ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B) in einer Menge von 1 ppm bis 0,1 Gew.-% enthalten ist.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Polyethylenimin-Polymerisate ausgewählt sind aus
  - Homopolymeren des Ethylenimins
  - Copolymeren aus Ethylenimin und Aminen mit mindestens zwei Aminogruppen,
  - vernetzten Polyethylenimininen,
  - gefropften Polyethylenimininen,
  - amidierten Polymerisaten erhältlich durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Carbonsäuren oder Carbonsäureestern, -anhydriden, -amiden oder -halogeniden,
  - alkoxylierten Polyethylenimininen,
  - hydroxylgruppenhaltigen Polyethylenimininen,
  - amphoteren Polyethylenimininen und
  - lipophilen Polyethylenimininen.
4. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen.
5. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4
6. Verwendung von Polyethylenimin-Homopolymerisaten oder -Copolymerisaten zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisaten.

- Leerseite -